

Publication number: 47023443

Date of publication of application: 12.10.72

Application number: 46014875

Date of filing: 16.03.71

Applicant: Kanegafuchi Kagaku kogyo Kabushiki Kaisha

Inventor: Saito kazuo, Tuzuki minoru, Matuba kuniyoshi

Title of the Invention: Vinyl chloride-based resin composition

Purpose: To obtain the subject composition good in enhancing gelation speed, and providing composition having superb processability.

Constitution: The objective vinyl chloride-based resin composition is obtained in which (A) 100 weight parts of polyvinyl chloride or a copolymer of at least 80 weight % of vinyl chloride and a monomer capable of being copolymerized with the vinyl chloride or a post-chlorinated polyvinyl chloride and (B) 50-99 weight parts of methyl methacrylate are first emulsion-polymerized to produce a latex, and in the presence of said latex, 50- 1 weight parts of acrylates or methacrylates other than methyl methacrylate superior in amount, methyl methacrylate inferior in amount, and less than 20 weight % in amount of the total amounts of the monomer mixture of a monomer capable of being copolymerized with the above monomers are polymerized to obtain 0.1-100 weight parts of a multi-stage copolymer.

日本国特許庁

特許庁

特許庁

特許庁

特許庁

特許庁

特許庁

特許庁

特許庁

特許庁

特許庁

特許庁

特許庁

特許庁

特許庁

特許庁

特許庁

特許庁

特許庁

特許庁

特許庁

特許庁

特許庁

特許庁

特許庁

特許庁

特許庁

特許庁

特許庁

特許庁

特許庁

特許庁

特許庁

特許庁

特許庁

特許庁

特許庁

特許庁

特許庁

特許庁

特許庁

特許庁

特許庁

特許庁

特許庁

特許庁

特許庁

特許庁

特許庁

特許庁

特許庁

特許庁

特許庁

特許庁

特許庁

特許庁

特許庁

特許庁

特許庁

②特願昭46-14875 ①特開昭47-23443

④3 公開昭47.(1972)10.12 (全10頁)

審査請求 無

特許願

昭和46年3月 日

①9 日本国特許庁

⑬ 公開特許公報

特許庁長官 佐々木 学 殿

1. 発明の名称 エンカ 植化ビニル系樹脂組成物

2. 発明者

住 所 ニシノミヤシシ グラフ

氏 名 西宮市子ケ口町8の32

3. 特許出願人

郵便番号 530

住 所 大阪市北区中之島3丁目3番地

名 称 (094) 植洲化学工業株式会社

代表者 井 上 徳 治

4. 代理人

郵便番号 530

住 所 大阪市北区中之島3丁目3番地

氏 名 植洲化学工業株式会社内

(6932) 井理士 浅野 真

(他1名)

庁内整理番号

⑤2 日本分類

7016 48

6348 45

6348 45

6653 45

2500C121.8

260E162.21

260E162

260A1



明 細 書

1. 発明の名称 植化ビニル系樹脂組成物

2. 特許請求の範囲

1. (A) 系リ植化ビニル或は、少なくとも80% (重量%以下同じ) の植化ビニルとこれと共重合可能な単量体との共重合体、または後述の系リ植化ビニル100部 (重量部、以下同じ) と、(B) メタクリル酸メチル (I) 50~99部を主づき乳化合し、その生成重合体ラテックスの存在下に、アクリル酸エステルまたはメタクリル酸エステル (メタクリル酸メチルを除く) (a) の優位量と、メタクリル酸メチル (b) の劣位量と、さらに c、d と共重合可能な他種の単量体 (c) の単量体 a、b、c 合計量の20%以下量とからなる単量体混合物 (D) 50~1部を添加重合させて得られる二重重合物 0.1~100部とを混合してなる加工性・物理特性の良好な植化ビニル系樹脂組成物。

2. (A) 系リ植化ビニル或は、少なくとも80%の植化

ビニルとこれと共重合可能な単量体との共重合体、または後述の系リ植化ビニル100部と、

(B) 乳化合で得られた系リメタクリル酸メチル

(I) 50~99部と、アクリル酸エステルまたはメ

タクリル酸エステル (メタクリル酸メチルを除く) (a) の優位量と、メタクリル酸メチル (b) の劣

位量と、さらに c、d と共重合可能な他種の単

量体 (c) の単量体 a、b、c 合計量の20%以下

量とからなる単量体混合物を乳化合させて得

られた共重合体 (D) 50~1部とを (I) (D) 共にラテ

ックス状態で混合した後、蒸留させて得られた重

合体混合物 0.1~100部とを混合してなる加工

性・物理特性の良好な植化ビニル系樹脂組成物。

3. 発明の詳細な説明

本発明は、加工性・物理特性の良好な植化ビ

ニル系樹脂組成物に関するものである。詳しくは、

塩化ビニル系樹脂と、ポリメタクリル酸メチルとアクリル酸エステルおよびメタクリル酸エステル（メチルエステルを除く）よりなる群より選ばれたモノマーの優位量とメタクリル酸メチルの劣位量との共重合体とを主要な成分として含み、特別に調製された塩化ビニル系樹脂組成物に関するものである。

ポリ塩化ビニルは、物理的性質、化学的性質に優れているため、広く使用されているが、加工温度が熱分解温度に近く、しかも熔融状態になるまでの時間が長いために、加工が難かしいという欠点を持っている。又射出成形などによる表面状態がレンター加工などによる熔融物の混練状態と製品の2次加工性などが良くないという欠点がある。

これらの欠点を克服しようとする多くの技術が知られている。その大要は、可塑剤の添加、塩化ビニルに他のモノマーを共重合する、あるいはポ

-3-

酸粘度を上昇せしめるような樹脂微物も知られているが、これらは少量の使用によつても、未ゲル化物（フィッシュ・アイとも呼ばれる）を残し、製品外観を全く損つてしまう。

塩化ビニル系樹脂の本来持っている長所といえる諸性質を変えず、かつできうれば製品の表面状態、2次加工性等の欠点を克服して塩化ビニル系樹脂のゲル化を促進し、加工性の優れた組成物を提供することに本発明の意義がある。

本発明組成物は、

- 1.(A)ポリ塩化ビニル或は、少なくとも80%（重量%以下同じ）の塩化ビニルとこれと共重合可能な単量体との共重合体、または後塩素化ポリ塩化ビニル100部（重量部、以下同じ）と、(B)メタクリル酸メチル(I)50~99部をまで乳化重合し、その生成重合体ラテックスの存在下に、アクリル酸エステルまたはメ

-5-

リ塩化ビニルに他の樹脂微物を混合する等である。しかし、これらにはいずれも欠点がある。詳しくはポリ塩化ビニル固有の優れた物理的・化学的性質を保持したままで、加工性を充分向上することができないという点である。例えば、可塑剤の添加または塩化ビニルに他のモノマーを共重合した場合には、その物理的性質が大きく変化してしまう。またポリ塩化ビニルに他の樹脂微物を混合するものの多くは、ポリ塩化ビニルの熔融粘度を低下させ、よつて加工温度を低下せしめることを要点としているが、これらのものは見掛け上はポリ塩化ビニルの流動性を向上させるけれども、流動によつて混練エネルギーが消費されるためにポリ塩化ビニルのゲル化が不十分に終つてしまう。したがつて見掛け上透明な状態の製品となつても、その物理的性質は充分にゲル化されたポリ塩化ビニルに比べ劣ることになる。他方ポリ塩化ビニルの熔

-4-

タクリル酸エステル（メタクリル酸メチルを除く）(a)の優位量と、メタクリル酸メチル(b)の劣位量と、さらにc、dと共重合可能な他種の単量体(e)の単量体a、b、c合計量の20%以下量とからなる単量体混合物Ⅲ50~1部を添加重合させて得られる二段重合物Ⅱ1~100部とを混合してなる加工性・物理特性の良好な塩化ビニル系樹脂組成物。

- 2.(A)ポリ塩化ビニル或は、少なくとも80%の塩化ビニルとこれと共重合可能な単量体との共重合体、または後塩素化ポリ塩化ビニル100部と、(B)乳化重合で得られたポリメタクリル酸メチル(I)50~99部と、アクリル酸エステルまたはメタクリル酸エステル（メタクリル酸メチルを除く）(a)の優位量と、メタクリル酸メチル(b)の劣位量と、さらにc、dと共重合可能な他種の単量体(e)の単量体a、b、c

-6-

合計量の20%以下量とからなる単量体混合物を乳化重合させて得られた共重合体(Ⅲ)50~1部とを(Ⅰ)(Ⅱ)共にラテックス状態で混合した後、凝固させて得られた重合体混合物0.1~100部とを混合してなる加工性・物理特性の良好な塩化ビニル系樹脂組成物。

である。

以下にその詳細を説明する。

本発明組成物の構成成分の一つである(Ⅲ)成分即ち塩化ビニル系樹脂は、ポリ塩化ビニルまたは、塩化ビニル80部以上とこれと共重合可能なモノマーの一種または二種以上との共重合体または、後述塩化ポリ塩化ビニルをいう。これらは単独でまたは二種以上を併用することができる。

本発明組成物の構成成分の他の一つである(Ⅱ)成分を得るには以下の2種の方法が有効である。

1. メタクリル酸メチルをまづ乳化重合しその

-7-

合物)、(Ⅳ)各々別々に乳化重合して得られたポリメタクリル酸メチルとアクリル酸エステル等を主成分とする共重合体を凝固後粉末状で混合する方法(粉末混合物)等はいづれも加工性、透明性に欠点をもつていた。

最終の目的塩化ビニル系樹脂組成物の中で(Ⅱ)成分の微細組織構造がどの様に影響しているのかは未だ詳細には不明であるが、軟化温度の高いポリメタクリル酸メチルの微粒子の周囲に軟化温度が低く軟いアクリル酸エステル等を主成分とする共重合体が微粒子状で附着している状態のものが塩化ビニル系樹脂と混合されたときにゲル化時間を速くし未ゲル化物をなくす効果がでるのであろうと思われる。この間の事情は第1表、第2表に具体的に実験結果で示す。

二段重合物又は重合体混合物(Ⅱ)の構成要素(Ⅲ)の原料となる(Ⅲ)成分アクリル酸エステルおよびメタ

-9-

生成重合体ラテックスの存在下に、アクリル酸エステル又はメタクリル酸エステル(メタクリル酸メチルを除く)を主成分とする単量体混合物を添加重合する(二段重合物)。

2. 乳化重合で得られたポリメタクリル酸メチルと乳化重合で得られたアクリル酸エステル又はメタクリル酸エステル(メタクリル酸メチルを除く)を主成分とする共重合体をラテックス状態で混合した後凝固する(ラテックス状態での重合体混合物)。

上記以外の対照方法例えば(Ⅲ)B成分の構成全単量体を一括してランダム共重合させる通常の重合方法(ランダム重合物)、(Ⅲ)まづアクリル酸エステル又はメタクリル酸エステル(メタクリル酸メチルを除く)を主成分とする単量体混合物を乳化重合し、その生成重合体ラテックスの存在下にメタクリル酸メチルを添加重合させる方法(逆二段重

-8-

クリル酸エステル(メタクリル酸メチルを除く)としては、例えば、アクリル酸メチル、アクリル酸エチル、アクリル酸n-ブチル、アクリル酸イソブチル、アクリル酸2-エチルヘキシル、アクリル酸クロロエチル、メタクリル酸エチル、メタクリル酸n-ブチル、メタクリル酸イソブチル、メタクリル酸2-エチルヘキシル、メタクリル酸クロロエチル等が使用される。

これらは単独でまたは、二種以上併せ用いられる。最も好ましいのは、アクリル酸メチル、アクリル酸エチル、アクリル酸n-ブチル、メタクリル酸エチル、メタクリル酸n-ブチルを用いた場合である。

(Ⅱ)成分中の(Ⅲ)に用いられる(Ⅲ)および(Ⅳ)の構成比を変更することなく、その成分の一部をこれらと共重合する他の単量体(Ⅴ)で置き換えることは可能である。他の単量体としては、本発明組成物の長

-10-

所を減じないようにするため、(Ⅳ)の構成要素の20%以下が望ましい。そのような単量体としては、例えば、不飽和ニトリル(アクリロニトリル、メタクリロニトリル等)ビニルエステル(酢酸ビニル、プロピオン酸ビニル等)および1分子中に2ヶ以上の二重結合をもつ単量体(モノ、ジ、およびポリエチレングリコールジメタクリル酸エステル等)其他である。

二重重合物又は重合体混合物(Ⅲ)は、ある程度以上の重合度を持つている方が、塩化ビニル系樹脂と混合した場合有利である。その重合度は、一般に塩化ビニル系樹脂の組成および重合度とも関連があるが、0.4g/100ccベンゼン溶液30℃で測定した比粘度が0.1以上、好ましくは0.5以上が有利である。

二重重合物又は重合体混合物(Ⅲ)の構成要素の一つである(Ⅰ)ポリメタクリル酸メチルのみを塩化ビ

-11-

がかなり多い。

また、(Ⅳ)の共重合体のみを塩化ビニル系樹脂と混練すると未ゲル化物はなくなるが半透明ないし不透明な組成物しか得ることができず又ゲル化促進作用も劣る。

しかるに、本発明により(Ⅰ)及び(Ⅳ)から構成される二重重合物又はラツクス状態で混合された重合体混合物(Ⅲ)を塩化ビニル系樹脂と混練すると上記欠点が解消されゲル化時間が非常に早く未ゲル化物がない、しかも透明性の良い組成物が得られる。また塩化ビニル系樹脂の持つている優れた物理的性質、化学的性質を低下させることがない。そして(Ⅲ)成分の添加の結果製品の表面状態は滑かで光沢があり、2次加工において例えば、真空成形時に深絞りし易くなる等の長所が具備される。二重重合物又は重合体混合物(Ⅲ)は、塩化ビニル系樹脂(A)100部に対して、0.1~100部を用いる

-13-

ニル系樹脂と混練することはよく知られている。しかるに、ポリメタクリル酸メチルは、通常の塩化ビニル系樹脂の加工条件においては、分散が充分になされず、未ゲル化物を非常に多く残してしまふ。加工条件を強めてポリメタクリル酸メチルを分散させて未ゲル化物をなくするまで加工を続けると、塩化ビニル系樹脂は熱劣化のため実用に向かなくなる。また、ポリメタクリル酸メチルの重合度を下げて、熱流動性を大きくしたものは、塩化ビニル系樹脂との混練で未ゲル化物の残存はなくなるけれども、塩化ビニル系樹脂の加工性改良効果はまったくなく、ゲル化促進作用および製品の表面状態、2次加工性は改良されない。

又メタクリル酸メチルにアクリル酸エステルや他のメタクリル酸エステルを共重合して熱流動性を改良したランダム共重合体では稍改良されているが、やはりゲル化促進効果は少く未ゲル化物

-12-

のが適当である。(Ⅲ)成分が100部を超えると難燃性、耐薬品性に劣り、0.1部以下の場合には、優れた加工性を具備する事が実質的になくなるためである。

二重重合物又は重合体混合物(Ⅲ)中の構成要素(Ⅳ)が(Ⅰ)より優位量である場合には、塩化ビニル系樹脂組成物の透明性が低下するので望ましくない。

(Ⅲ)の構成要素(Ⅳ)はアクリル酸エステル、またはメタクリル酸エステル(メチルエステルを除く)(a)の優位量と、メタクリル酸メチル(b)の劣位量、および20%以下の共重合可能な他種単量体(c)とから構成されるが、塩化ビニル系樹脂(A)およびポリメタクリル酸メチル(Ⅰ)の両者に対し良い相溶性をもち、かつその軟化温度が両者に比べ、かなり低いことが、未ゲル化物のない、かつゲル化促進性の優れた、ゲル化の良い状態で塩化ビニル系樹脂組成物を得るために有効であつて、(Ⅳ)の軟化温

-14-

度を低く保つたのにその構成成分中で(a)が(b)より優位量必要であり、それが劣位量になると、最終組成物には、未ゲル化物が残存する。

塩化ビニル系樹脂(A)と二段重合物又は重合体混合物Bの混合のし方は、一般に行なわれている方法に従い、制限はない。

二段重合物又は重合体混合物Bの構成要素(I)及び(II)を得るために実施する乳化重合では、乳化剤は通常知られているものが使用でき、また重合開始剤としては、水溶性、油溶性およびレドックス系の重合開始剤を使用することができる。重合度は重合温度および連鎖移動剤等を通常の方法で組み合わせることにより、任意に調節される。

本発明組成物は、通常の加工温度で塩化ビニル系樹脂が示すよりもむしろ高い熔融粘度を示すことを特徴の一つとし、成形されたものの透明性、表面状態の改良、2次加工性に優れ、かつ未ゲル

-15-

せた。さらにその後、アクリル酸エチル13部、メタクリル酸メチル7部よりなるモノマー混合物を1時間の間に追加した。追加終了後も、そのまま1時間30分内容物を60℃に保ち、その後冷却した。重合転化率は92.5%であつた。このラテックスを食塩で塩析凝固し、伊通、水洗、乾燥して重合体試料(1)98部を得た。この重合体試料(1)は、0.4g/100mlベンゼン溶液を30℃で測定して得た比粘度は1.60であつた。

同様な操作を行なつて、対照試料として重合体試料(2)~(4)を得た。ただし、重合体試料(2)は重合物(I)に該当するメタクリル酸メチルのみを重合させたものであり、重合体試料(3)は重合物(II)に該当するアクリル酸エチル13部とメタクリル酸メチル7部よりなるモノマー混合物を重合させたものである。重合体試料(4)は、重合体試料(1)を構成する単量体を一括混合して重合したランダム共重合物

-17-

化物のない、また物理的性質、化学的性質を低下させないことを特徴とする。

得られた塩化ビニル系樹脂組成物は、安定剤、滑剤、耐衝撃強化剤、可塑剤、着色剤、充填剤、発泡剤等を加え、または加えずに成形に使用することができる。

以下に発明の内容とその効果を実施例によつて示す。

(実施例1)

攪拌機つき反応器に、あらかじめ水に溶解したドデシルベンゼンスルホン酸ソーダ2部および過硫酸アンモニウム0.1部を入れ、さらに水を加えて、水の全量を200部とする。空間部および水中の酸素を除去した後、攪拌しつつ内容物を60℃に昇温する。これにメタクリル酸メチル80部を4時間の間に追加した。モノマーの追加終了後も加熱攪拌をし1時間続け重合を實質的に完結さ

-16-

である。

得られた試料は、ポリ塩化ビニル(平均重合度660)100部、オクチル錫メルカプチド系安定剤15部、大豆油のエポキシ化物15部、ステアリン酸ラウレル10部および、脂肪族のポリグリコールエステル0.5部に重合体試料5部を混合し、以下の試験に供した。結果はまとめて第1表に示す。

第 1 表

成分の構成成分内容	重合物(II)の製造方法の説明		本発明例 1 対 照 例 2 例 3 例 4					
			(I)のモノマーを系列化重合した後、同一系内(I)のモノマーとランダム重合	重合物(I)のみ	重合物(II)のみ	重合物(I)と重合物(II)を混合するモノマーとランダム共重合物	重合物(II)と重合物(III)を混合したランダム共重合物	重合物(II)と重合物(IV)を混合したランダム共重合物
			(1)	(2)	(3)	(4)	(5)	
	重合体試料番号							
重合物(I)を(1+II)を構成するモノマー量	メタクリル酸メチル	80	100	0	0	0		
重合物(II)を構成するモノマー量	(A)アクリル酸エチル	13	0	65	(13)	0		
重合物(III)を構成するモノマー量	(B)メタクリル酸メチル	7	0	35	(37)	0		

-18-

	重合物中の(II)の割合(%) 重合物中の(II)/(I)比	65	—	65	—	
		80/20	100/0	0/100	—	
最終組成物の性質	加工性	なし	非常に多	なし	かなり多	なし
	ゲル化時間(分)	25	15	10	10	40
	ゲル化の程度	1	2	3	4	5
	透光率透過率(%)	720	825	80	720	720
	屈折率(%)	25	(注1)	(注2)	25	45
	単波長透過率T400(%)	515	25	0	480	425
	T600(%)	755	550	0	720	620

(注1) 透明板に未ゲル化物が多く、屈折率の測定が不能

(注2) 透明板が白濁しているため、屈折率の測定が不能

ここに「加工性」はブラベンダー・プラスグラフ試験機を使用し、55.0度の試料を160℃のニキリー温度で加工試験を行なった。

「ゲル化時間」は、加工開始後混練抵抗値が最高を示す時間(分)を示し、短かいほど加工が容易で、ゲル化が早く、またゲル化促進性の良いことを意

-19-

いことを示し、「屈折率」は数字の小さいほど良い。

「単波長透過率」は400mμおよび600mμの可視光線の透過率をそれぞれT400およびT600として分光光度計にて測定した。特にメタクリル酸エステル系樹脂を塩化ビニル系樹脂と混合すると青っぽいにごりを生ずることが多いがそのにごりの程度はT400によつて判断することができる。T600の測定値は全光線透過率とはほぼ同じ傾向を示し、透明性を意味する。T400およびT600の値は、それぞれ数字の大きい程良いことを示す。(以下「透明性」については配合、テストピース作製方法、測定方法とも同一)

この結果より、本発明重合体試料(1)は、対照重合体試料(1)、(2)に比べ、「加工性」、「透明性」ともはるかに優れており、本発明試料と同一モノマー組成をもち、混合してランダム共重合物とした対照重合体試料(3)に比べて、「加工性」では特

-21-

殊する。また「未ゲル化物」(フィッシュ・アイとも呼ばれるもの)は混練抵抗値が最高に達した後、10分間混練を続け、充分加工を行なった試料を取り出し、ロールにて0.3mm以下の厚みになるよう伸ばしたシートを肉眼で判定した。「ゲル化の程度」は未ゲル化物判定時の組成物のゲル化の程度をその透明感で肉眼判定した。ゲル化が充分に通っていない塩化ビニル樹脂組成物は内部に空洞があるため、充分な透明感を得られないからである。判定は、数字の小さい程ゲル化の程度が進んでいる。(以下「加工性」については、配合、測定方法、判定方法とも同一)

また「透明性」については、150℃ロールにて5分混練後、160℃、15分プレスを行ない0.3mm厚みの板を作製した。「全光線透過率」および「屈折率」は、JIS K-6714に準じて測定した。「全光線透過率」は数字の大きい程、透明性の良

-20-

に未ゲル化物を含めてすべての点で優れており「透明性」でも有利である。また重合体試料を含まない組成物と比較すると、「加工性」の点で非常に優れている。即ち、本発明重合体試料(1)を含む系樹脂組成物は、「加工性」において、ゲル化時間の短かい、かつ良好な加工性を持ち、未ゲル化物のないものを与え、その「透明性」は、屈折率およびT400のにごりの小さい透明性に優れたものとなる。

(実施例2)

重合物(II)の調整方法により、塩化ビニル系樹脂と混合した場合にどのような差が現われるかを見るため、次のような試料を作成して、実施例1と同様な試験を行つた。(I)重合体試料(1)を実施例1で測定したデータを参考データとした。この試料は一部にクラフトまたはブロック構造を持つていることが考えられる。

-22-

(7) 重合体試料(2)および(3)のラテックス(各々の平均粒子径は、ほぼ 1000\AA)を、重合体試料(1)と同一組成になるように、8対2の割合でラテックスブレンドを行ない、食塩にて全体を共沈殿させて、水洗、乾燥させたものを試料とした。

(D) 対照試料として、重合体試料(2)および(3)のラテックスを、別々に、凝固、乾燥させ、ポリ塩化ビニルとはほぼ同じ粒度分布としたパウダーを、重合体試料(1)と同一組成となるように8対2の割合で、パウダーブレンドして試料とした。

(ii) 対照試料として、重合体試料(I)と金体の構成モノマーは同一とし、(I)と(III)を順序を逆に重合させたものを試料とした。即ち実施例1に詳述した重合開始剤において、アクリル酸エチル15部、メタクリル酸メチル7部よりなるモノマー混合物(重合物Ⅱに該当する)を1時間の間に追加し、終了後にも加熱攪拌を1時間続け、重合を実質的に

完結させた後、メタクリル酸メチル 80 部（重合物 I に該当する）を 4 時間の間に添加し、そのまゝ 1 時間 30 分内容物を 60℃ に保つた後冷却して塩析凝固し、乾燥して得られた。

上記4点の試料は、粒子の大きさが、未ゲル化物の存在に影響を与えることを考慮して、すべて、ほぼ使用したポリ塩化ビニルと粒度分布が同じになるように調整した。

結果はまとめて第2表に示す。

第 2 表

試料記号			本発明試料		対照試料		
			(I)	(II)	(III)	(IV)	
Bの製造成分内率	Bの製造方法の説明		1)のセノマーを酸化重合後、同一系内で1)のセノマー添加重合	1)1を10%に酸化重合して、同系内でアタクチックセノマー添加重合	1)1を10%に酸化重合し、同系内に添加したもの、バニラウダーブレンド	1)のセノマーを酸化重合後、同一系内で1)のセノマー添加重合	
	重合物(A) (1+1) を精製する セノマー量	重合物(B) を精製する セノマー量	メタクリル酸メタル	80	80	80	80
	重合物(A) を精製する セノマー量	重合物(B) を精製する セノマー量	メタクリル酸エチル	18	18	18	18
	重合物(A) を精製する セノマー量	重合物(B) を精製する セノマー量	メタクリル酸メタル	7	7	7	7

		重合物Aの中心の割合	85	86	87	88
		重合物Bの田ノ田比	80/20	80/20	80/20	80/20
最終組成物の性質	加工性	未ゲル化物	なし	なし	かなり多い	かなり多い
		ゲル化時間(秒)	63	64	13	13
		ゲル化の程度	1	1	9	9
	透明性	金光透過率(%)	779	770	710	753
		銀 係 (%)	33	26	(21)	43
		半波長透過率700nm(%)	513	507	53	410
		700nm(%)	74.5	74.3	53.3	72.0

(註1) 透明板に未ゲル化物が多く、虫歯の測定が
不能

この結果より、本発明組成物は、重合物(II)の調製方法によつて、未ゲル化物のない、ゲル化時間の早い、ゲル化の程度の高いものを得ることが出来る。最も好ましいものは、(II)次に(II)の方法によるものである。

(实施例 3)

実施例 1 と同様な操作を行い、重合物 B の I および II の各モノマー構成量は前表のようにして、

IIのα、アクリル酸エステルおよびメタクリル酸エステル（メチルエステルは除く）とβメタクリル酸メチルとの比率を変えて、重合体試料(IV)〜(IX)を得た。実施例1と同様な試験を実施した。結果はまとめて第5表に示す。なお、実施例1で得た重合体試料(I)についての結果を併記する。

得 3 枚

		本典例試料					特選試料				
重合体試験番号		(1)	(2)	(3)	(7)	(5)	(6)	(8)	(4)	(9)	
重合物(I)を形成するモノマー	重合物(I)を形成するモノマー	メタクリル酸メチル	80	80	80	70	80	75	90	80	
	重合物(II)を形成するモノマー	α-アクリル酸エチル	12		10	10	12	10	10	5	
	重合物(III)を形成するモノマー	α-メタクリル酸ロブアル		10	5	10				10	
		α-アクリロニトリル					5				
		α-メタクリル酸メチル	7	7	5	10	5	20		15	
	重合物I中の○の割合(%)		85	85	75	87	88	88	0	0	85
重合物(II)の(I)/[X]比		80/90	80/90	80/90	70/30	80/20	70/30	80/20	90/10	80/90	

最終組成物の性質	加工性	未ゲル化物	透明性									
			なし	なし	なし	なし	なし	あり	なし	あり	なし	あり
			ゲル化時間 (分)	8.5	0.4	0.5	0.4	0.4	0.7	1.0	4.0	1.5
			ゲル化の程度	1	1	1	1	1	1	2	2	2
透明性	全光透過率 (%)	71.9	74.0	71.9	71.9	71.9	71.9	71.9	71.9	71.9	71.9	71.9
	黄 色 (%)	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5
	半波長透過率 T400nm	81.5	80.0	81.0	81.0	81.0	81.0	81.0	81.0	81.0	81.0	81.0
	T600nm	78.5	78.5	78.7	78.8	78.8	78.8	78.8	78.8	78.8	78.8	78.8

対照重合体試料 (9)、(10) は重合物 II 中の a の含量が少ないために、未ゲル化物を残したゲル化時間も遅く、対照重合体試料 (9)、(10) は重合物 II が a のみであり、b メタクリル酸メチルを含まないために、透明性に劣り、未ゲル化物も残しやすい。本発明組成内で重合物 II に他種モノマーを使用した重合体試料 (11) は、同等の結果をあげていることがわかる。本発明重合体試料はいずれも加工性、透明性に優れていることがわかる。

-27-

(実施例 4)

実施例 1 と同様な操作を行ない、重合物 (9) の (I) (II) の各モノマー構成量は第 4 表のようにして、重合物 (9) の (I) と (II) の比率を変えて、重合体試料 (11) ~ (15) を得た。実施例 1 と同様な試験を実施した。結果はまとめて第 4 表に示す。なお、実施例 1 で得た重合体試料 (11)、(12) についての結果を併記する。

第 4 表

重合体試料番号			本発明試料					対照試料			
			(9)	(11)	(12)	(13)	(14)	(10)	(9)	(10)	(10)
重合物 (I) (II) を構成するモノマー	重合物 (I) (II) を構成するモノマー	重合物 (I) (II) を構成するモノマー	重合物 (I) (II) を構成するモノマー	重合物 (I) (II) を構成するモノマー	重合物 (I) (II) を構成するモノマー	重合物 (I) (II) を構成するモノマー	重合物 (I) (II) を構成するモノマー	重合物 (I) (II) を構成するモノマー	重合物 (I) (II) を構成するモノマー	重合物 (I) (II) を構成するモノマー	重合物 (I) (II) を構成するモノマー
	重合物 (I) (II) を構成するモノマー	重合物 (I) (II) を構成するモノマー	重合物 (I) (II) を構成するモノマー	重合物 (I) (II) を構成するモノマー	重合物 (I) (II) を構成するモノマー	重合物 (I) (II) を構成するモノマー	重合物 (I) (II) を構成するモノマー	重合物 (I) (II) を構成するモノマー	重合物 (I) (II) を構成するモノマー	重合物 (I) (II) を構成するモノマー	重合物 (I) (II) を構成するモノマー
	重合物 (I) (II) を構成するモノマー	重合物 (I) (II) を構成するモノマー	重合物 (I) (II) を構成するモノマー	重合物 (I) (II) を構成するモノマー	重合物 (I) (II) を構成するモノマー	重合物 (I) (II) を構成するモノマー	重合物 (I) (II) を構成するモノマー	重合物 (I) (II) を構成するモノマー	重合物 (I) (II) を構成するモノマー	重合物 (I) (II) を構成するモノマー	重合物 (I) (II) を構成するモノマー
	重合物 (I) (II) を構成するモノマー	重合物 (I) (II) を構成するモノマー	重合物 (I) (II) を構成するモノマー	重合物 (I) (II) を構成するモノマー	重合物 (I) (II) を構成するモノマー	重合物 (I) (II) を構成するモノマー	重合物 (I) (II) を構成するモノマー	重合物 (I) (II) を構成するモノマー	重合物 (I) (II) を構成するモノマー	重合物 (I) (II) を構成するモノマー	重合物 (I) (II) を構成するモノマー
	重合物 (I) (II) を構成するモノマー	重合物 (I) (II) を構成するモノマー	重合物 (I) (II) を構成するモノマー	重合物 (I) (II) を構成するモノマー	重合物 (I) (II) を構成するモノマー	重合物 (I) (II) を構成するモノマー	重合物 (I) (II) を構成するモノマー	重合物 (I) (II) を構成するモノマー	重合物 (I) (II) を構成するモノマー	重合物 (I) (II) を構成するモノマー	重合物 (I) (II) を構成するモノマー
	重合物 (I) (II) を構成するモノマー	重合物 (I) (II) を構成するモノマー	重合物 (I) (II) を構成するモノマー	重合物 (I) (II) を構成するモノマー	重合物 (I) (II) を構成するモノマー	重合物 (I) (II) を構成するモノマー	重合物 (I) (II) を構成するモノマー	重合物 (I) (II) を構成するモノマー	重合物 (I) (II) を構成するモノマー	重合物 (I) (II) を構成するモノマー	重合物 (I) (II) を構成するモノマー
重合物 I 中の a の割合 (%)			75	60	70	65	75	-	67	70	75
重合物 B の I / II 比			90/10	80/20	90/10	80/20	90/10	100/0	40/60	40/60	90/10

-28-

最終組成物の性質	加工性	未ゲル化物	透明性									
			なし	なし	なし	なし	なし	あり	なし	あり	なし	あり
			ゲル化時間 (分)	1.5	0.5	0.7	0.5	0.5	1.5	1.5	1.5	1.5
			ゲル化の程度	1	1	1	1	1	2	1	2	2
透明性	全光透過率 (%)	71.9	71.9	71.7	71.5	71.5	71.5	71.5	71.5	71.5	71.5	71.5
	黄 色 (%)	4.5	4.5	4.5	4.5	4.5	4.5	4.5	4.5	4.5	4.5	4.5
	半波長透過率 T400nm	81.5	81.5	81.5	81.5	81.5	81.5	81.5	81.5	81.5	81.5	81.5
	T600nm	74.5	74.5	74.5	74.5	74.5	74.5	74.5	74.5	74.5	74.5	74.5

(注 1) 透明板に未ゲル化物が多く、黄味の測定が不能

(注 2) 透明板が白濁しているため、黄味の測定が不能

この結果より重合物 B の I および II の量は、I として、50 及至 99 部、II として 50 ~ 1 部が透明性の点では望ましい。

(実施例 5)

実施例 1 の方法で重合体試料 (11) を作り、以下の試験を行なった。対照試料として、重合体試料 (11)

-29-

を含まないものと比較した。

(1) 系リ塩化ビニル (平均重合度 1040) 100 部および錯メチルカルシウム安定剤 5 部およびスチアリン酸ブチル 1 部に重合体試料 (11) を 10 部混合し、140℃でロール混練を行つたところ、容易にロールへ巻付き、透明なシートを得た。このシートは折り曲げてみても割れをかつた。重合体試料 (11) を含まない組成物は 140℃ではロールへの巻付きに時間がかかり、得られたシートは折りまげると必ず割れてゲル化不足である。充分な強さを持つシートを得るには 155℃のロール温度が必要であつた。

また、系リ塩化ビニル (平均重合度 2500) を使用した場合にも、充分な強さを持つシートを得るためのロール温度は約 155℃の違いがあつた。

(2) 系リ塩化ビニル (平均重合度 760) を使用して、(1) の配合で、重合体試料 (11) を 10 部混合し、155

-30-

℃ロール混練を5分行い、0.5mm厚みのシートを得た。このシートは160℃に加温後、真空成形を行なつたところ、深絞りが可能であつた。重合体試料(1)を含まない組成物は、真空成形で、破れがひどく成形不能であつた。これらのシートを165℃にてプレスを行ない、切削加工して得られたJIS2号ダンベル試験片の引張速度100mm/min、140℃における破断時の伸びは、重合体試料(1)を含むものが、200%であるのに対し、重合体試料(1)を含まないものは65%であつた。

(4) 系リ塩化ビニル(平均重合度660)87部および耐衝撃強化剤(メタクリル酸メチル-ブタジエンスチレン共重合樹脂：カネエースヨー12、鐘淵化学工業製)18部およびオクタメチルシクロペンタジエン系安定剤15部、大豆油のエポキシ化物15部、ステアリン酸ブチル10部、および脂肪族のポリグリコールエステル0.5部に重合体試料

-31-

であり、混練されたものは、ゲル化が不充分であつた。

例塩素含量66%の後塩素化系リ塩化ビニル(平均重合度800)100部および鉛系安定剤3部および金属石鹸3部に重合体試料(1)を3部混合し、65mmφの押出機(L/D22、O.R. 35)を使用して、中空パイプを押出した。この結果、表面状態の良好な、良くゲル化の進んだパイプを得ることができた。重合体試料(1)を含まないものは、パイプ表面に光沢のないかすれた部分の多い、かつ光沢のないものしか得られなかつた。本発明組成物は塩化ビニル系樹脂が後塩素化系リ塩化ビニルであっても、ゲル化を容易にすることがわかる。

特許出願人
鐘淵化学工業株式会社

代理人
弁理士 浅野真一
岡市村彰三

-33-

(1) 2部を混合し、ブロー成形の試験を実施した。重合体試料(1)を2部含むものは、ブロー成形の運転開始後5時間経過しても、ブロー瓶の外観に変化はなく、未ゲル化物のない、表面光沢の良い瓶が得られた。しかし重合体試料(1)を含まないものは、運転開始後約1時間で表面光沢のない瓶となつた。このことは、重合体試料(1)を含む本発明樹脂組成物は、長時間安定な生産ができることを意味している。

(2) 酢酸ビニル含量8%の塩化ビニル系共重合樹脂(平均重合度800)100部および鉛系安定剤3部およびステアリン酸ブチル1部に重合体試料(1)を5部混合し、ラベンダー・プラストグラフにて、加工性を判定したところ、ゲル化時間は0.1分であつた。また混練されたものは良くゲル化しており、未ゲル化物もなかつた。重合体試料(1)を含まないものは、ゲル化時間が1.0分

-32-

5. 添付書類の目録

- | | |
|----------|----|
| (1) 願書副本 | 1通 |
| (2) 明細書 | 1通 |
| (3) 委任状 | 1通 |

6. 前記以外の発明者、代理人

- (1) 発明者 神戸市兵庫区吉田町1丁目32番地
ドモクツシヤ
都 築 義 三

神戸市兵庫区吉田町1丁目32番地

都 築 義 三

- (2) 代理人 大阪市北区中之島3丁目3番地

鐘淵化学工業株式会社内

(6509)弁理士 市村彰三

(自発)手続補正書

6. 補正の内容

昭和46年11月8日

特許庁長官 井 土 武 久 殿

1. 事件の表示 特願昭46-14875

2. 発明の名称 塩化ビニル系樹脂組成物

3. 補正をする者

事件との関係 特許出願人

大阪市北区中之島3丁目3番地
(094) 鐘淵化学工業株式会社

代表取締役 井 上 徳 治

4. 代理人 大阪市北区中之島3丁目3番地

鐘淵化学工業株式会社内

(6932) 弁護士 浅 野 真 一

同 所

(6509) 弁護士 市 村 彰 三

5. 補正の対称

(A) 明細書の「発明の詳細な説明」の欄

(B) 明細書の「特許請求の範囲」の欄

(別 紙)

(1)

2. 特許請求の範囲

1. (A) ポリ塩化ビニル或は、少なくとも80% (重量%以下同じ) の塩化ビニルとこれと共重合可能な単量体との共重合体、または後塩素化ポリ塩化ビニル100部(重量部、以下同じ)と、(B) メタクリル酸メチル(I) 50~99部をまづ乳化重合し、その生成重合体フタックスの存在下に、アクリル酸エステルまたはメタクリル酸エステル(メタクリル酸メチルを除く)(A)の優位置と、メタクリル酸メチル(B)の劣位置と、さらにa、bと共重合可能な他種の単量体(c)の単量体a、b、c合計量の20%以下量とからなる単量体混合物(D) 50~1部を添加重合させて得られる二段重合物0.1~100部とを混合してなる加工性・物理特性の良好な塩化ビニル系樹脂組成物。

2. (A) ポリ塩化ビニル或は、少なくとも80%の塩化ビニルとこれと共重合可能な単量体との

(3)

(A) 明細書の「発明の詳細な説明」の欄の補正

(1) 明細書第5頁第16行目

「をまで」を「をまづ」に訂正します。

(2) 明細書第16頁第17行目

「加熱攪拌をし」の「し」を削除します。

(3) 明細書第17頁第2行目

「メダクリル酸メチル」を「メタクリル酸メチル」に訂正します。

(4) 明細書第17頁第12行目

「物(D)該当する」を「物(I)に該当する」に訂正します。

(5) 明細書第21頁第14行目

「合体試料(1)、(2)に」を「合体試料(2)、(3)に」に訂正します。

(6) 明細書第21頁第17行目

「重合体試料(3)に」を「重合体試料(4)に」に訂正します。

(7) 明細書第33頁第10から11行目

「光沢のない」を「全面の光沢の少ない」に訂正します。

(B) 特許請求の範囲の補正については「別紙の通り」です。

(2)

共重合体、または後塩素化ポリ塩化ビニル100部と、(B) 乳化重合で得られたポリメタクリル酸メチル(I) 50~99部と、アクリル酸エステルまたはメタクリル酸エステル(メタクリル酸メチルを除く)(A)の優位置と、メタクリル酸メチル(B)の劣位置と、さらにa、bと共重合可能な他種の単量体(c)の単量体a、b、c合計量の20%以下量とからなる単量体混合物を乳化重合させて得られた共重合体(D) 50~1部とを(I) (D) 共にフタックス状態で混合した後、凝固させて得られた重合体混合物0.1~100部とを混合してなる加工性・物理特性の良好な塩化ビニル系樹脂組成物。